



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 10 537 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 D 339/08
C 09 K 19/34

⑳ Aktenzeichen: 100 10 537.8
㉔ Anmeldetag: 3. 3. 2000
㉔ Offenlegungstag: 6. 9. 2001

DE 100 10 537 A 1

㉔ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉔ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉔ Erfinder:
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Taugerbeck,
Andreas, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Pauluth, Detlef,
Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE; Bremer, Matthias,
Dr., 64295 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Herstellung von Flüssigkristallen mit CF₂O-Brücke
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit mindestens einer -CF₂-O-Brücke im Molekül, wobei zunächst ein Bis(alkylthio)carbenium-Salz in Gegenwart einer Base mit einer mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Verbindungen umgesetzt wird und anschließend, vorzugsweise in situ, mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zur Verbindung mit mindestens einer -CF₂-O-Brücke im Molekül oxidativ fluoriert wird.

DE 100 10 537 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit mindestens einer $-CF_2-O-$ Brücke im Molekül.

5 Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor etwa 30 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen aufgefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete sind insbesondere Anzeigedisplays für Uhren oder Taschenrechner, oder große Anzeigetafeln, wie sie in Bahnhöfen, Flughäfen oder Sportarenen verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Displays von tragbaren Computern oder Navigationssystemen sowie Videoapplikationen. Insbesondere für die zuletzt genannten Anwendungen werden hohe Anforderungen an
10 Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

Um für kommerzielle Anwendungen brauchbar zu sein, müssen die flüssigkristallinen Moleküle bestimmte Eigenschaften aufweisen. Um Geräte mit einem Flüssigkristalldisplay unter unterschiedlichen Klimabedingungen einsetzen zu können, müssen die Moleküle über einen möglichst großen Temperaturbereich, der im Bereich der Raumtemperatur liegt, eine stabile nematische Phase ausbilden. Die Verbindungen müssen also einen niedrigen Schmelzpunkt und einen
15 hohen Klärpunkt besitzen.

Um niedrige Schaltzeiten verwirklichen zu können, müssen die Moleküle eine niedrige Rotationsviskosität aufweisen. So werden für Videoapplikationen Schaltzeiten von weniger als 16,7 ms gefordert. Ferner sollen die flüssigkristallinen Moleküle eine hohe dielektrische Anisotropie aufweisen, so daß nur niedrige Schwellenspannungen erforderlich sind. Dies bedeutet einen niedrigen Energiebedarf, so daß beispielsweise in Laptops kleinere und damit leichtere Akkus verwendet werden können. Für die Gestaltung des Displays sind ferner die Doppelbrechungseigenschaften der Moleküle
20 von Bedeutung, welche Kontrast und nutzbaren Blickwinkel beeinflussen.

Um alle diese Anforderungen gleichzeitig erfüllen zu können, werden keine reinen Substanzen verwendet sondern Gemische, die meist 5 bis 15 unterschiedliche Komponenten umfassen. Dies bedeutet, daß die einzelnen Komponenten miteinander verträglich sein müssen, also sich beispielsweise ausreichend ineinander lösen.

25 Für moderne Aktivmatrixdisplays wird ein hoher Kontrast der Abbildungen gewünscht. Die flüssigkristallinen Verbindungen müssen daher einen hohen spezifischen Widerstand und eine hohe voltage holding ratio aufweisen.

Als flüssigkristalline Verbindungen mit einem besonders hohen spezifischen Widerstand haben sich Verbindungen erwiesen, die fluorhaltige Gruppen in ihrem Molekülgerüst enthalten. So werden z. B. in der EP 0 844 229 A1 flüssigkristalline Verbindungen beschrieben, die eine $-O-CF_2-$ Brücke enthalten. Zur Herstellung dieser $-O-CF_2-$ Brücke werden
30 verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Nach einem der beschriebenen Verfahren wird zunächst ein aromatisches Halogenid in eine Grignard-Verbindung oder in eine lithiierte Verbindung überführt und dann mit Schwefelkohlenstoff in die Dithiocarbonsäure überführt. Die Dithiocarbonsäure wird mit einem Phenol in Gegenwart eines Alkalimetallhydrids und Jod in einen Thioester überführt. Mit einem Fluorierungsmittel wird aus dem Thioester dann die gewünschte $-O-CF_2-$ Brücke gebildet.

35 Nach einem anderen Verfahren wird vorgeschlagen, zunächst ein Cyclohexanon mit Hexamethylphosphortriamid und Dibromdifluormethan umzusetzen, um ein Difluorhexylidenderivat zu erhalten. An dieses wird zunächst Brom addiert und dann durch Reaktion mit einem Phenolat unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff unter Ausbildung einer $-CF_2-O-$ Brücke verethert.

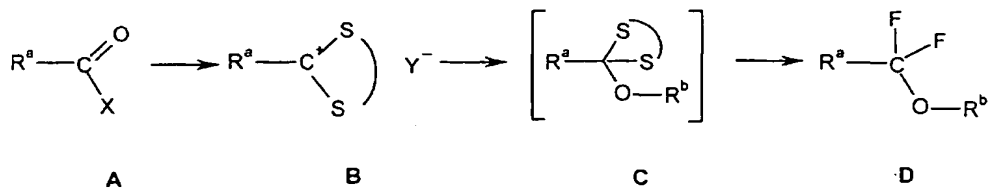
Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten niedrig, die Ausbeuten unzufriedenstellend und die
40 Aufarbeitung und Reinigung des Produkts aufwendig sind.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit mindestens einer $-CF_2-O-$ Brücke im Molekül zur Verfügung zu stellen, das mit zufriedenstellender Reaktionsgeschwindigkeit zu guten Ausbeuten führt. Zwischen- und Endprodukte sollen auf einfache Weise zu reinigen sein.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird beim erfindungsgemäßen Verfahren zunächst ein Bis(alkylthio)carbenium-Salz in
45 Gegenwart einer Base mit einer mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Verbindung umgesetzt und anschließend, vorzugsweise in situ, mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zur Verbindung mit mindestens einer $-CF_2-O-$ Brücke im Molekül oxidativ fluoriert.

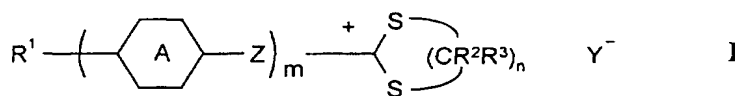
Die Bis(alkylthio)carbenium-Salze lassen sich sehr einfach aus den entsprechenden Carbonsäuren oder aktivierten Carbonsäurederivaten herstellen. Geeignete Carbonsäurederivate sind beispielsweise Carbonsäurehalogenide, Carbonsäurepseudohalogenide, Carbonsäuresulfonylate, welche geeignet substituiert sind, beispielsweise ein Trifluormethansulfonylat. Weiter können verwendet werden Carbonsäureanhydride und Alkyl- bzw. Phenylcarbonsäureester. Die Salze fallen in sauberer Form aus der Reaktionslösung aus und können ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt werden.

Das Bis(alkylthio)carbenium-Salz wird durch Reaktion mit der mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung
55 zunächst zum Dithioorthoester umgesetzt. Dieser Dithioorthoester wird im allgemeinen nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt. Dabei erfolgt die oxidative Fluorierung zur eine $-CF_2-O-$ Gruppe enthaltenden Verbindung unter sehr milden, leicht basischen Bedingungen und ist daher im Gegensatz zu den konventionellen Methoden mit einer Vielzahl von ungeschützten funktionellen Gruppen, z. B. einer Nitrilgruppe, kompatibel. Als weiterer Vorteil ergibt sich, daß die Stereochemie der Reste, beispielsweise ein cis- oder trans-Cyclohexylenrest, bei der Reaktion erhalten bleibt. Die
60 prinzipiellen Schritte sind in der folgenden Abb. 1 zusammengefaßt.

Abb. 1 Reaktionsschema zur Herstellung von Verbindungen mit einer CF₂O-Brücke

Das Carbonsäurederivat A, in dem X beispielsweise steht für -OH, Halogen, Pseudohalogen, substituiertes Sulfonat, ein Anhydrid, Alkoxy oder Phenoxy, wird mit einem Alkylthiol zum Bis(alkylthio)carbenium-Salz B umgesetzt. Bevorzugt werden Dithiole verwendet, die zur Ausbildung eines zyklischen Kations führen. Insbesondere geeignet sind daher Ethandithiol, Propandithiol oder 1,2-Benzoldithiol, die zur Ausbildung von Dithianylum- bzw. Dithiolanyliumsalzen führen. Dieses Salz B wird anschließend mit einer Hydroxyverbindung R^b-OH zum Orthoester C umgesetzt. Der Orthoester C wird im allgemeinen nicht isoliert, sondern direkt oxidativ zur Verbindung D umgesetzt. Das Verfahren ist universell einsetzbar, so daß R^a und R^b an sich keinen Beschränkungen unterliegen. R^a und R^b können also unabhängig voneinander beispielsweise ein Alkyl-, ein Cycloalkyl oder ein Alkenylrest sein, wobei diese Reste wiederum beliebig substituiert sein können, beispielsweise durch Halogen, Pseudohalogen, Hydroxy- oder Carbonylgruppen.

Für die Herstellung von Flüssigkristallen weist das Bis(alkylthio)carbenium-Salz vorzugsweise eine Struktur der Formel I auf.



wobei bedeutet



jeweils unabhängig voneinander cis- oder trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohex-3-enylen, wobei diese Gruppen auch ein- oder zweifach substituiert sein können durch Halogen, insbesondere Fluor, Pseudohalogen, -OCF₃, -OCHF₂

R¹ einen unsubstituierten, einen einfach durch -CN oder -CF₃ oder ein mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxyalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

Z eine Einfachbindung, eine -CH₂-CH₂-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH₂-CF₂-, -CF=CF-, -CH=CH-, -C≡C-, -CO-O-, -CF₂O-, -O-CF₂-Gruppe,

-S-(CR²R³)_n-S- eine Brücke aus zwei Schwefelatomen, die durch eine Kohlenstoffkette mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen verbunden ist, wobei die Kohlenwasserstoffbrücke auch einen oder mehrere Substituenten tragen kann, insbesondere Alkyl- oder Alkenylgruppen, wobei die Reste R², R³ auch gemeinsam eine Cycloalkylgruppe oder Arylgruppe ausbilden können,

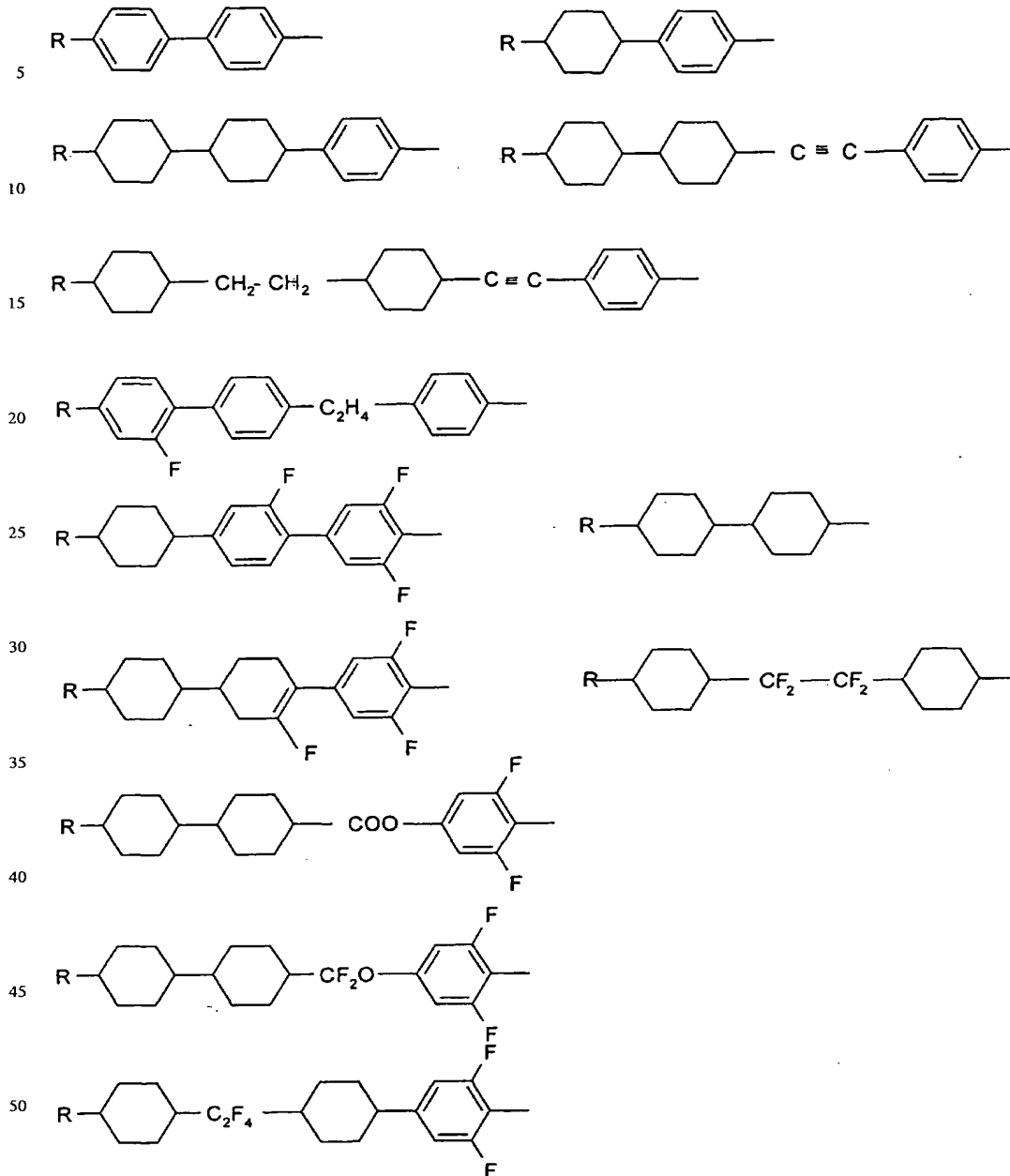
m einen ganzzahligen Wert zwischen 0 und 6

n 2 oder 3

ein beliebiges Anion.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich allgemein zur Herstellung von Verbindungen mit einer -CF₂O-Brücke. Besonders geeignet ist es jedoch zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen. Da durch das Bis(alkylthio)carbenium-Salz B ein zur einen Seite an die -CF₂O-Brücke angrenzendes Teilstück in das Molekül eingeführt wird, sind die Reste R¹ bevorzugt als in flüssigkristallinen Verbindungen übliche Strukturelemente ausgebildet. Im folgenden werden in Abb. 2 einige derartiger Teilstücke beispielhaft aufgeführt, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist. R hat dabei die gleiche Bedeutung wie oben für R¹ angegeben.

Abb. 2 Beispiele für in flüssigkristallinen Verbindungen übliche Bausteine



Die mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung ist vorzugsweise ein Phenol, das gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere in 4-Stellung einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest trägt, wobei diese Reste gegebenenfalls wiederum durch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylreste substituiert sein können, wobei weiter Wasserstoffatome auch durch Fluor- oder Chloratome substituiert sein können und zwischen den genannten Gruppen jeweils eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CF}_2\text{O}-$ Gruppe vorgesehen sein kann.

Die mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung ist in ihrer Struktur an sich keinen besonderen Beschränkungen unterworfen. Da das erfindungsgemäße Verfahren jedoch besonders zur Herstellung von Flüssigkristallen geeignet ist, wird der in der mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung vorgesehene Rest vorzugsweise in der Weise ausgestaltet, daß er in Flüssigkristallen übliche Strukturelemente enthält. Als beispielhafte Strukturelemente können auch hier die in Abb. 2 gezeigten Bausteine angeführt werden.

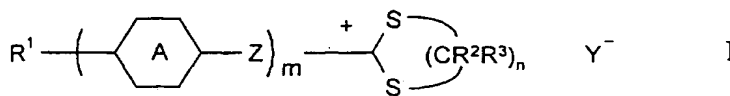
Das Bis(alkylthio)carbeniumsalz weist vorzugsweise ein nicht- oder schwach-kordinierendes Anion auf, das insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat sowie Perfluoralkylsulfonat, insbesondere Trifluormethansulfonat. Diese Salze sind einfach zu verarbeiten, da sie kaum hygrosko-

pisch sind.

Als Oxidationsmittel können übliche Oxidationsmittel verwendet werden. Bevorzugt wird als Oxidationsmittel eine Verbindung eingesetzt, die Haloniumäquivalente freisetzt. Beispielhafte Oxidationsmittel sind Dimethyldibromhydantoin, N-Bromsuccinimid, N-Jodsuccinimid, 1,3-Dibrom-5,5-Dimethylhydantoin und Brom. Besonders bevorzugt ist Brom, da sich die entstehenden Bromide leicht abtrennen lassen. Ebenfalls geeignet sind beispielsweise SO_2Cl_2 , SO_2ClF , Nitrosonium- und Nitroniumsalze sowie Chloramin T.

Als Fluorierungsmittel können übliche Fluorierungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird das Fluorierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe die gebildet ist von aliphatischen und aromatischen Amin-Fluorwasserstoff-Komplexen. Pyridin-Fluorwasserstoffkomplexe, $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$, 50% HF in Pyridin, Melamin \cdot HF, Polyvinylpyridin \cdot HF.

Wie bereits erwähnt, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für die Herstellung von Flüssigkristallen. Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von Bis-(alkylthio)carbeniumsalzen. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Bis-(alkylthio)carbeniumsalze der Formel I.

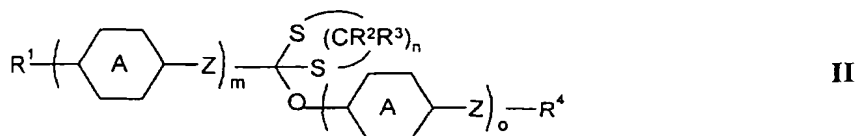


wobei R^1 ,



Z, -S-(CR^2R^3)-S-, m, n und Y die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Weiter betrifft die Erfindung Dithioorthoester der Formel II



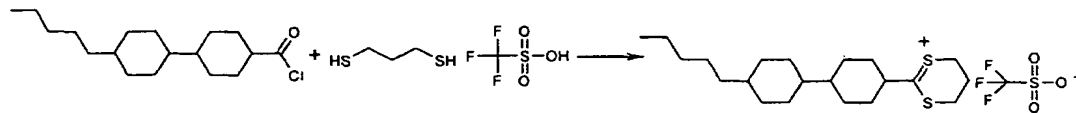
wobei R^1 , R^2 , R^3 , Z,



m, n die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 2 angegeben und R^4 die gleiche Bedeutung hat wie für R^1 in Anspruch 2 angegeben sowie zusätzlich -H, -F, -Cl, -CN, -OCF₃ oder -OCHF₂ bedeuten kann und -o ein ganzzahliger Wert zwischen 0 und 6 ist.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

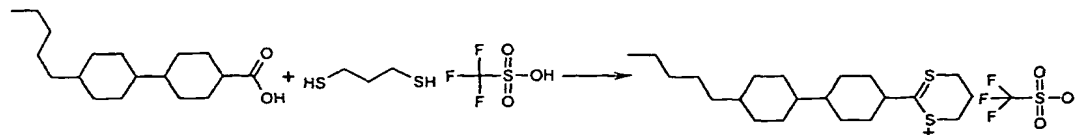


5,9 g 4-(4'-Pentyl-Cyclohexyl)cyclohexancarbonsäurechlorid wurden unter Eiskühlung mit 2 ml 1,3-Propandithiol versetzt. Dann wurden 2,6 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben, die Mischung auf 110°C erwärmt und für 15 Minuten gerührt. Der Ansatz wurde aus dem Wärmebad entnommen und etwas abgekühlt. Anschließend wurde in 10 ml Acetonitril gelöst und die Mischung auf 200 ml Ether gegeben. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden unter Stickstoff abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 3,0 g. Aus der Mutterlauge wurden nach Aufbewahrung bei 0°C weitere 3,1 g Produkt isoliert.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 303 K): $\delta_{\text{carbenium}} = 203,5$ ppm.

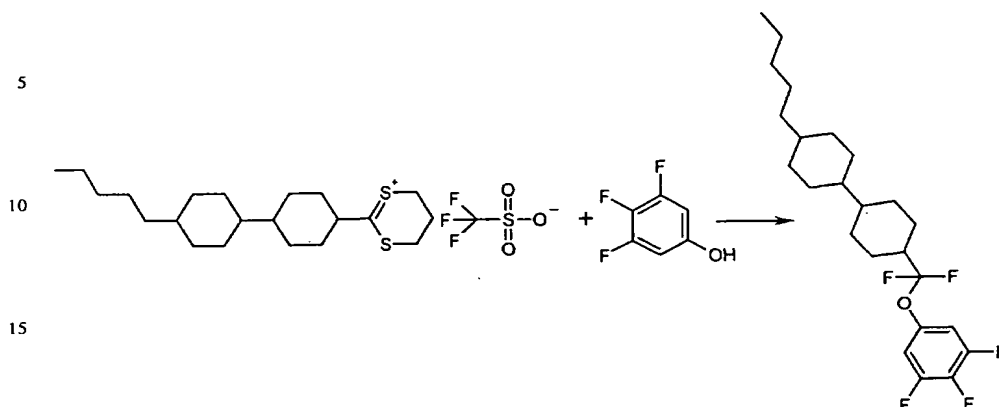
Beispiel 2



10 g 4-(4'-Pentyl-cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure wurden mit 3,6 ml 1,3-Propandithiol versetzt und in Eisbad gekühlt. Es wurden 7,9 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde auf 120°C erwärmt und der Ansatz für 30 Minuten gerührt. Der Ansatz wurde aus dem Wärmebad entnommen und in 10 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf 50 ml eiskalten Ether gegeben, wobei farblose Plättchen ausfielen. Es wurde für weitere 2 Stunden auf -20°C gekühlt, und dann unter Stickstoff abgesaugt. Nach Trocknung im Vakuum wurden farblose Plättchen erhalten.

Ausbeute: 10,9 g (60,2% d. Th.) ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 303K): $\delta_{\text{carbenium}} = 203,5$ ppm

Beispiel 3



20 1,06 g des in Beispiel 2 erhaltenen Dithianylumtrifluormethansulfonats wurden bei -70°C in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und mit einer Mischung aus 0,6 ml Triethylamin und 0,7 g Trifluorphenol (90% in Toluol) in 2 ml Dichlormethan versetzt, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Ansatz wurde 2 Stunden bei -70°C gerührt. Anschließend wurden während 20 Minuten 3 g 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, suspendiert in 15 ml Dichlormethan, portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde für weitere 90 Minuten bei -70°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt.

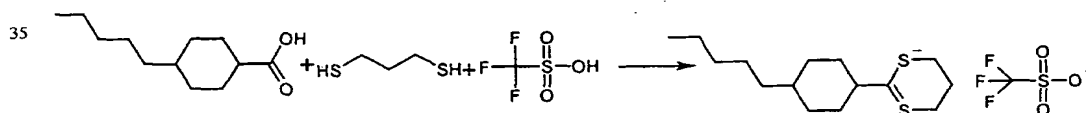
25 Die Lösung wurde unter Rühren auf gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Kieselgel wurde ein farbloses Öl erhalten, das langsam durchkristallisierte.

Ausbeute: 415 mg (45,5% d. Th.)

30 Schmelzpunkt: 59°C

Klärpunkt: 112°C .

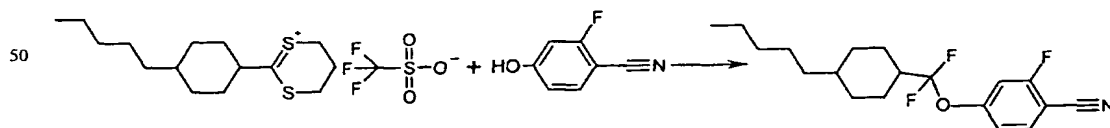
Beispiel 4



40 199 g 4-Pentylcyclohexancarbonsäure wurden mit 100 ml 1,3-Propandithiol vermischt und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurden 263 ml Trifluormethansulfonsäure zugetropft und nach erfolgter Zugabe der Ansatz für 1 Stunde auf 120°C erwärmt. Nach Abkühlen auf ca. 70°C wurde der Ansatz auf 500 ml eiskalten Dibutylether gegeben und die Lösung über Nacht auf -20°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

45 Ausbeute: 92 g (21,9% d. Th.).

Beispiel 5

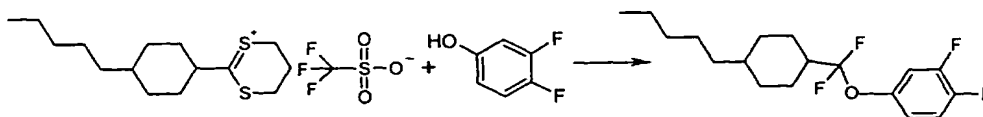


55 30 g des in Beispiel 4 erhaltenen Dithianylumtrifluormethansulfonats wurden bei -70°C in 250 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurde eine Lösung aus 14,8 ml Triethylamin und 12,2 g 3-Fluor-4-cyanophenol in 50 ml Dichlormethan bei -70°C zugetropft, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Ansatz wurde noch für eine Stunde bei -70°C gerührt. Es wurden 57,2 ml Triethylamin-tris-hydrofluorid zugetropft und nachdem für weitere 5 Minuten gerührt wurde 18,2 ml Brom während 45 Minuten bei -70°C zugetropft. Der Ansatz wurde noch für weitere 60 Minuten gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde auf gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Kieselgel wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 12 g (50% d. Th.)

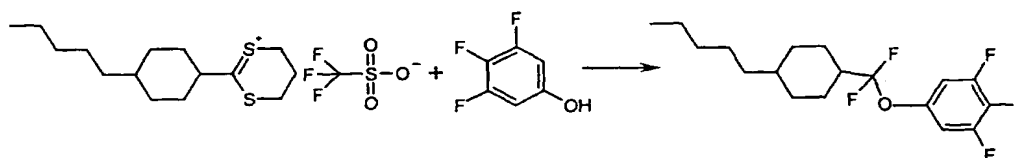
65

Beispiel 6



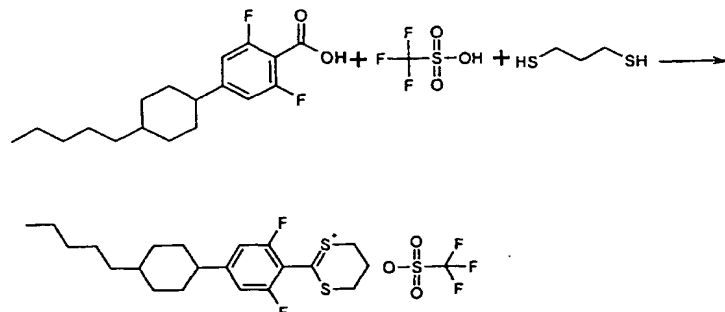
30 g des in Beispiel 4 erhaltenen Dithianiumtrifluormethansulfonats wurden bei -70°C in 250 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wurde eine Lösung aus 14,8 ml Triethylamin und 11,6 g 3,4-Difluorphenol in 50 ml Dichlormethan bei -70°C zugetropft, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Ansatz wurde noch für eine Stunde bei -70°C gerührt. Dann wurden 57,2 ml Triethylamin-tris-hydrofluorid zugetropft und nachdem der Ansatz für weitere 5 Minuten gerührt worden war, 18,2 ml Brom während 45 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde noch 60 Minuten bei -70°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde auf Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Filtration über Kieselgel wurde ein farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 8,1 g (34% d. Th.)

Beispiel 7



30,0 g des in Beispiel 4 erhaltenen Dithianiumtrifluormethansulfonats wurden in 250 ml Dichlormethan bei -70°C vorgelegt. Es wurde eine Lösung aus 14,8 ml Triethylamin und 13,1 g 3,4,5-Trifluorphenol in 50 ml Dichlormethan zugetropft wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Nachdem für eine weitere Stunde bei -70°C gerührt worden war, wurden 57,2 ml Triethylamin-tris-hydrofluorid zugetropft und nach weiteren 5 Minuten 81,2 ml Brom während 45 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde noch für 60 Minuten gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde auf Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Kieselgel wurde ein farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 7,4 g (30% d. Th.)

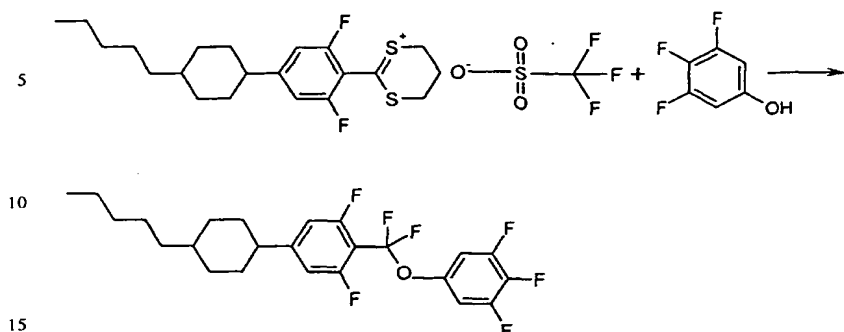
Beispiel 8



10 g 2,6-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzoesäure, 3,5 ml 1,3-Propandithiol und 8,5 ml Trifluormethansulfonsäure wurden vermischt und 15 min. bei Raumtemperatur sowie 20 min. bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 80 ml Dimethylether zugegeben und der Ansatz bei -20°C über Nacht aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde unter Stickstoff abgesaugt, mit Dimethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,3 g (60% d. Th.)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 303 K): $\delta_{\text{carbenium}} = 212 \text{ ppm}$.

Beispiel 9

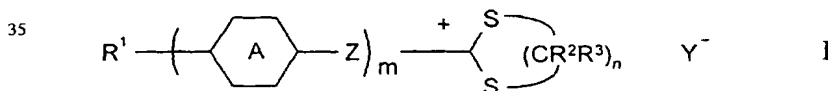


10 g des in Beispiel 8 erhaltenen Feststoffs wurden in 100 ml Dichlormethan gelöst und bei -75°C mit einer Lösung von 6,2 g 3,4,5-Trifluorphenol (90% in Toluol) und 5,7 ml Triethylamin in 20 ml Dichlormethan versetzt. Die farblose klare Lösung wurde noch 45 min. gerührt und dann tropfenweise mit 15,1 ml Triethylamintrishydrofluorid versetzt. Nach 5 min wurde eine Suspension von 26,8 g 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 50 ml Dichlormethan innerhalb von 45 min. portionsweise zugegeben. Anschließend wurde auf -20°C erwärmt und die orangefarbige Suspension langsam zu einer wässrigen Natriumhydrogensulfid/Hydrogencarbonatlösung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 7,8 g leicht gelblicher Feststoff (90% d. Th.)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit mindestens einer $-\text{CF}_2-\text{O}-$ Brücke im Molekül, wobei zunächst ein Bis(alkylthio)carbeniumsalz in Gegenwart einer Base mit einer mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Verbindungen umgesetzt wird und anschließend, vorzugsweise in situ, mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zur Verbindung mit mindestens einer $-\text{CF}_2-\text{O}-$ Brücke im Molekül oxidativ fluoriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bis(alkylthio)carbeniumsalz eine Struktur der Formel I



aufweist, wobei bedeutet:



jeweils unabhängig voneinander cis- oder trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylene oder 1,4-Cyclohex-3-enylene, wobei diese Gruppen auch ein- oder zweifach substituiert sein können durch Halogen, insbesondere Fluor, Pseudohalogen, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$.

R^1 einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CN}$ oder $-\text{CF}_3$ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxyalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

Z eine Einfachbindung, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CF}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CF}_2-$ -Gruppe,

$-\text{S}-(\text{CR}^2\text{R}^3)_n-\text{S}-$ eine Brücke aus zwei Schwefelatomen, die durch eine Kohlenstoffkette mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen verbunden ist, wobei die Kohlenwasserstoffbrücke auch einen oder mehrere Substituenten tragen kann, insbesondere Alkyl- oder Alkenylgruppen, wobei die Reste R^2 , R^3 auch gemeinsam eine Cycloalkylgruppe oder Arylgruppe ausbilden können,

m einen ganzzahligen Wert zwischen 0 und 6
n 2 oder 3

Y ein beliebiges Anion.

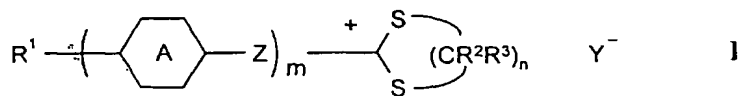
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bis(alkylthio)carbeniumsalz ein nicht- oder schwach-koordinierendes Anion Y aufweist, das insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat sowie Perfluoralkylsulfonat, insbesondere Trifluormethansulfonat.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung ein Phenol ist, das gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere in 4-Stellung einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest trägt, der gegebenenfalls wiederum durch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylreste substituiert sein kann, wobei weiter ein oder zwei Wasserstoffatome dieser Gruppen jeweils auch durch Fluor- oder Chloratome ersetzt sein können und zwischen diesen Resten auch eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CF}_2-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-$ -Gruppe angeordnet sein kann.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Oxidationsmittel eine Verbindung ist, die Halonium-äquivalente freisetzt, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Dimethyldibromhydanthoin, N-Bromsuccinimid, N-Jodsuccinimid, Brom, SOCl_2 , SO_2ClF , Nitrosonium- und Nitroniumsalze sowie Chloramin T.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Fluorierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von aliphatischen und aromatischen Amin-Fluorwasserstoff-Komplexen, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Pyridin-Fluorwasserstoff-Komplexen, $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$, Melamin $\cdot \text{HF}$, Polyvinylpyridin $\cdot \text{HF}$.

7. Bis-(alkylthio)carbeniumsalz der Formel I

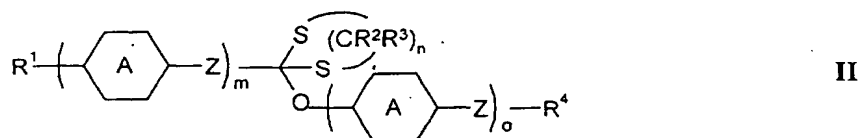


wobei R^1 ,



und $\text{---S---}(\text{CR}^2\text{R}^3)\text{---S---}$, Y sowie m und n die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung aufweisen.

8. Dithioorthoester der Formel II



wobei R^1 , R^2 , R^3 , Z,



m, n die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 2 angegeben und R^4 die gleiche Bedeutung hat wie für R^1 in Anspruch 2 angegeben sowie zusätzlich ---H , ---F , ---Cl , ---CN , ---OCF_3 oder ---OCHF_2 bedeuten kann, und o ein ganzzahliger Wert zwischen 0 und 6 ist.

9. Dithioorthoester nach Anspruch 8, wobei benachbart zum Sauerstoff der Dithioorthoesterfunktion eine 1,4-Phenylengruppen angeordnet ist.

- Leerseite -